

PHOSPHATE COMPOSITIONS

Patent number: FR2156800

Publication date: 1973-06-01

Inventor:

Applicant: ICI LTD

Classification:

- International: C09K3/00; C07C31/00; C09D1/00

- european: B01J27/16; B22C1/18P; C01B25/16; C03C17/25;
C04B33/13; C04B35/622F2L; C04B35/63B2B;
G03C1/85; G03C1/85B

Application number: FR19720036936 19721018

Priority number(s): GB19710048577 19711019

Also published as:



NL7214144 (A)
JP48049684 (A)
GB1379561 (A)
DE2251315 (A1)
BE790260 (A).

Abstract not available for FR2156800

Abstract of corresponding document: **GB1379561**

1379561 Aluminium phosphate coating for saw blade IMPERIAL CHEMICAL INDUS- TRIES Ltd 18 Oct 1972 [19 Oct 1971] 48577/71 Heading B5L [Also in Divisions C1 and B2] A saw blade coating composition comprises aluminium ions, phosphate ions and anionic groups (e.g. anions of carboxylic acid or strong mineral acid including mineral oxyacid other than a hydrogen halide or oxyphosphorus acid) dissolved in a solvent medium which is at least partially organic, the proportion of aluminium ions to phosphate ions being in the range 1 : 0.8 to 1 : 1.3 and the proportion of anionic groups to aluminium ions being in the range 1 : 2 to 3 : 1. The composition may additionally comprise boron nitride or molybdenum disulphide or carbon monofluoride and may be sprayed on to a steel saw blade and the coating dried and cured for 2 hours at 200 C. to produce a hard film enabling improved cutting.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

RESULT LIST

1 result found in the Worldwide database for:

FR2156800 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1 PHOSPHATE COMPOSITIONS

Inventor:

Applicant: ICI LTD

EC: B01J27/16; B22C1/18P; (+7)

IPC: C09K3/00; C07C31/00; (+1)

Publication info: **FR2156800** - 1973-06-01

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.156.800

②1 N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.36936

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 18 octobre 1972, à 16 h 8 mn.
- ④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 1-6-1973.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 09 k 3/00//C 07 c 31/00; C 09 k 1/00.
- ⑦1 Déposant : Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, résidant
en Grande-Bretagne.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- ⑤4 Nouvelles compositions à base de phosphates complexes et leur procédé de préparation.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le
19 octobre 1971, n. 48.577/1971 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne un phosphate d'aluminium et des compositions qui le contiennent.

L'invention a trait à une composition contenant des ions aluminium, des ions phosphate et des groupes anioniques (comme défini ci-après) dissous dans un solvant qui est au moins partiellement organique.

Les compositions de l'invention sont intéressantes à utiliser (comme défini en détail dans ce qui suit) pour le revêtement de surfaces et la liaison de matières solides.

L'expression "groupes anioniques" utilisée dans le présent mémoire désigne les anions d'un acide carboxylique ou d'un acide minéral fort autre qu'un gaz halogénhydrique ou un oxacide phosphoré.

Les anions sont de préférence des anions d'un oxacide minéral, par exemple l'acide sulfurique, notamment un mono-oxacide minéral tel que l'acide nitrique ou l'acide perchlorique. Lorsque des anions acides carboxyliques sont présents, il peut s'agir d'anions d'un mono-, di- ou poly-acide carboxylique, de nature aliphatique ou aromatique, par exemple des ions acétate ou des ions benzoate ; de préférence, ils contiennent 1 à 8 atomes de carbone. Dans quelques cas, un mélange d'anions (qui peut renfermer des anions halogénure) peut être présent. Le rapport des anions (autres que des anions oxyphosphorés) aux ions aluminium n'est généralement pas déterminant et peut varier dans une large gamme, par exemple de 1:2 à 3:1. Toutefois, lorsque le rapport des ions phosphate aux ions aluminium est sensiblement égal à 1:1, ce qui est préférable, une certaine proportion minimale d'autres anions est requise pour rendre soluble le phosphate d'aluminium. La quantité requise varie avec l'anion ou les anions particuliers en question, et le procédé de préparation de la composition peut être aisément mis au point par simple expérience. Par exemple, lorsque les anions présents sont des anions nitrate, ils doivent être présents dans une proportion d'au moins 0,5 anion nitrate par ion aluminium. Il n'existe aucune limite supérieure déterminante en ce qui concerne la proportion des anions, mais il est

généralement peu avantageux d'utiliser un rapport de l'anion à l'ion aluminium supérieur à 1,5:1. De préférence, le rapport de l'anion (notamment le nitrate) à l'aluminium est compris dans la gamme de 0,7:1 à 1,2:1, et il est en particulier sensiblement égal à 1:1.

Le rapport des ions aluminium aux ions phosphate est de préférence sensiblement égal à 1:1 (par exemple 1:0,8 à 1:1,3), mais il peut être supérieur ou inférieur à cette valeur, par exemple compris dans la gamme de 2:1 à 1:2. On préfère des compositions dans lesquelles les ions aluminium et les ions phosphate sont présents en proportions sensiblement égales, parce qu'on peut les décomposer à basses températures pour former directement un revêtement ou des liants de AlPO_4 , c'est-à-dire un phosphate d'aluminium doué de propriétés particulièremment avantageuses en ce qui concerne la stabilité chimique et la nature réfractaire.

Le solvant de la composition est au moins partiellement organique et contient de préférence au moins une proportion dominante et notamment au moins 75 % de composants organiques.

L'avantage de l'utilisation d'un solvant qui est au moins partiellement organique (par opposition à un solvant entièrement aqueux) réside dans le fait que son utilisation améliore la qualité des revêtements de phosphate d'aluminium produits à partir de la composition. Le solvant peut être un solvant organique pur, un mélange de solvants organiques ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques. Les solvants organiques utilisés sont de préférence miscibles à l'eau et on préfère qu'il s'agisse de solvants polaires, notamment de solvants protiques, par exemple méthanol, éthanol, cyclohexanol, isopropanol, alcool benzylique et en particulier méthanol. Des alcools supérieurs, des alcools substitués, des alcools polyfonctionnels et des alcools aromatiques, par exemple butanol, 2-méthoxyéthanol, 2-éthoxyéthanol, 2-butoxyéthanol, trichloréthanol, trifluoréthanol, brométhanol, éthylène-glycol, glycérol, phénol et crésol peuvent être utilisés comme solvants dans des formes particulières de réalisation. On peut aussi utiliser des

solvants aprotiques, par exemple tétrahydrofuranne, N,N-diméthylformamide, N-méthylpyrrolidone, N,N-diméthylacétamide, diméthylsulfoxyde, carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, acétone, méthyléthylcétone, acétate d'éthyle, acétate de méthyle, acétonitrile, nitrométhane et dichloréthylène. Des mélanges de solvants particulièrement avantageux contiennent du méthanol et un hydrocarbure chloré, par exemple du chloroforme, du chlorure de méthylène et du trichloréthylène ; du méthanol et du tétrahydrofuranne ; du méthanol et du diméthylformamide ; du méthanol et de l'hydrate de chloral ; et le dérivé méthylique de "Cellosolve" et du toluène. Les solvants indiqués ci-dessus et leurs mélanges peuvent, le cas échéant, être additionnés d'eau.

La concentration totale des ions (non compris les ions provenant du solvant) dans la solution peut varier dans une large gamme, mais elle se situe généralement dans la gamme de 0,1 à 25 %. de préférence dans la gamme de 1 à 10 % en poids. Toutefois, la concentration peut s'écarter de cette gamme, notamment lorsque la composition est, par exemple, maintenue sous la forme concentrée en vue de son transport, et elle est ensuite diluée avant l'usage.

Attendu que AlPO_4 est lui-même insoluble, les compositions contenant de l'aluminium et du phosphore dans un rapport sensiblement égal à 1:1 contiennent vraisemblablement des ions complexes (la formation du complexe rendant le phosphate d'aluminium soluble). En fait, des phosphates complexes solides ont été isolés des compositions de l'invention par des techniques classiques, par exemple par cristallisation. On constate que ces complexes contiennent des molécules, liées chimiquement, d'un solvant hydroxylique R-OH.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un phosphate complexe d'aluminium contenant au moins une molécule, liée chimiquement, d'un composé hydroxylique R-OH dans la formule duquel R est un groupe organique et un groupe anionique comme défini dans le présent mémoire.

Des complexes de l'invention ont été caractérisés sous

la forme solide, et on suppose que les complexes sont présents au moins dans les solutions anhydres de l'invention.

Le phosphate complexe contient de préférence des ions aluminium et phosphate dans un rapport sensiblement égal à 1:1.

- 5 La proportion des groupes anioniques (qui peuvent être tous groupes anioniques indiqués ci-dessus dans la définition des compositions de l'invention, ou un mélange de ces groupes) présents dans le complexe varie d'un anion à un autre, mais se situe généralement dans la gamme de 0,5 à 1,5 anion par ion
10 aluminium.

- Le composé hydroxylique R-OH, qui peut être aromatique ou aliphatique, contient de préférence 1 à 10 atomes de carbone. Le groupe R peut être substitué, à condition que le substituant
15 présent n'interfère pas avec la formation du complexe. Ainsi, par exemple, l'alcool peut être un diol, un triol ou un autre polyol. Les alcools aliphatiques contenant 1 à 4 atomes de carbone, par exemple l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool n-propylique et l'alcool isopropylique, sont particu-
lièrement préférables en raison de la facilité avec laquelle
20 on peut les obtenir. Le nombre de molécules de R-OH par atome d'aluminium varie, mais il est généralement au moins égal à 1 et se situe habituellement dans la gamme de 1 à 4, notamment de 1 à 2.

- Les complexes solides de l'invention sont solubles
25 dans l'eau et dans les solvants organiques polaires et peuvent être dissous dans ces solvants, ou dans leurs mélanges, en donnant les compositions de l'invention. En conséquence, les compositions de l'invention contiennent habituellement un composé hydroxylique R-OH, comme défini ci-dessus. Dans la composition,
30 ce composé hydroxylique forme généralement une partie du solvant de la composition, et peut être de même composition chimique qu'une partie ou la totalité du reste du solvant, et c'est ce que l'on obtiendrait par exemple en dissolvant dans un mélange d'éthanol et de méthanol un complexe solide contenant de l'étha-
35 nol lié chimiquement.

Les phosphates complexes et les compositions de l'inven-

tion peuvent être préparés de diverses façons, à savoir :

(1) Voie directe : interaction dans un milieu au moins partiellement organique d'un alcool, d'une source d'ions aluminium, d'une source d'ions phosphate et d'une source des anions d'un acide carboxylique ou d'un acide minéral fort.

Le milieu organique peut être constitué par l'alcool, ou bien le cas échéant, l'alcool peut être ajouté sous la forme d'un alcoolate d'aluminium. On donne ci-après des exemples des composés que l'on peut faire réagir :

- (a) un sel d'aluminium du groupe anionique, par exemple le nitrate d'aluminium, avec le composé hydroxylique et l'acide phosphorique,
- (b) un phosphate d'aluminium avec le composé hydroxylique et un acide carboxylique ou un acide minéral fort contenant le groupe anionique et/ou un sel d'aluminium du groupe anionique,
- (c) un alcoolate d'aluminium avec l'acide phosphorique et l'acide et/ou un sel d'aluminium du groupe anionique.

La réaction peut être conduite à une température égale, supérieure ou inférieure à la température ambiante, mais on doit éviter des températures qui entraînent la décomposition du complexe. Par exemple, lorsqu'on prépare un complexe contenant des anions nitrate, on doit éviter des températures supérieures à 100°C, la température étant maintenue de préférence au-dessous de 90°C. Par contre, lorsque l'anion est un anion sulfate, on peut utiliser des températures plus hautes, sans risque d'une décomposition.

On présume que les phosphates complexes de l'invention s'hydrolysent aisément et, par conséquent, si l'on désire préparer un complexe (plutôt qu'une composition) de l'invention, on doit éviter la présence d'eau, même en petites quantités. Ainsi, pour préparer le complexe de nitrate, on préfère utiliser

le procédé (b) ou (c), parce que le nitrate d'aluminium contient une proportion notable d'eau de cristallisation.

En fait, pour éviter l'introduction d'eau indésirable, on préfère préparer les complexes par échange :

- 5 (2) Procédé par échange : Ce procédé consiste à remplacer l'halogène d'un phosphate complexe halogéné d'aluminium par le groupe anionique. Les phosphates complexes halogénés contiennent un alcool (ROH) lié chimiquement et sont décrits en détail dans le
10 brevet des Pays-Bas N° 70 08 594.

Le complexe halogéné est avantageusement amené à réagir avec un sel métallique de l'anion. La réaction est de préférence conduite dans un milieu au moins partiellement organique et, si l'on doit éviter l'hydrolyse du complexe, le milieu organique et les corps réactionnels doivent être sensiblement exempts
15 d'eau. Pour faciliter la purification du produit, on préfère choisir le sel et le milieu réactionnel utilisés de manière que le sel du corps réactionnel soit soluble dans le milieu de réaction, mais que l'halogénure produit par réaction soit insoluble dans ce milieu. En raison de l'insolubilité de leurs
20 halogénures, les sels d'argent et de plomb sont particulièrement intéressants à utiliser.

La réaction d'échange est avantageusement conduite à la température ambiante, bien qu'on puisse utiliser le cas
25 échéant des températures plus hautes ou plus basses. On doit éviter les températures qui entraînent la décomposition du complexe (soit le complexe halogéné, soit le complexe en cours de préparation). Ainsi, la température utilisée ne dépasse généralement pas 120°C et au moment de la préparation, par exemple du complexe contenant le nitrate, la température est maintenue au-dessous de 90°C.
30

Quel que soit le procédé (voie directe ou voie d'échange) que l'on utilise, la réaction est de préférence conduite dans un milieu au moins partiellement organique. Le choix du
35 milieu organique n'est habituellement pas déterminant, bien qu'un milieu polaire soit habituellement avantageux pour dissou-

dre les corps réactionnels. Le milieu réactionnel peut, par exemple, être constitué par un ou plusieurs des solvants mentionnés dans le présent mémoire en tant que solvants dans les compositions de l'invention. Comme mentionné ci-dessus, l'eau doit
5 être absente si l'on désire éviter une hydrolyse du complexe. Toutefois, s'il est désirable de préparer une composition partiellement aqueuse conformément à l'invention, le milieu réactionnel peut contenir de l'eau.

Si le mélange réactionnel a été maintenu sensiblement
10 exempt d'eau, le phosphate complexe de l'invention est présent et peut être séparé du mélange réactionnel. La séparation du produit peut être effectuée par toute opération pratique, par exemple par précipitation par refroidissement, évaporation des constituants volatils et cristallisation, ou addition d'un
15 autre composant. En général, on élimine le milieu de réaction, au moins en partie, par traitement à une température inférieure à 80°C, par exemple par évaporation du solvant (de préférence sous pression réduite) ou par séchage par pulvérisation ou lyophilisation de la solution. L'addition d'un liquide dans
20 lequel le complexe est insoluble ou n'est que légèrement soluble, par exemple le chlorure de méthylène, peut provoquer la précipitation du complexe dans le mélange réactionnel. Dans quelques cas, une précipitation spontanée du produit dans le mélange réactionnel a lieu, et la séparation est effectuée
25 simplement par filtration. Le produit peut être lavé par exemple à l'éthanol. La liqueur-mère qui reste après la séparation du produit peut être jetée ou recyclée en vue d'une utilisation ultérieure, de préférence après purification par élimination des sous-produits indésirables de la réaction.

30 Les phosphates complexes de l'invention peuvent être conservés tels quels et utilisés ultérieurement pour former des compositions de l'invention, par dissolution dans un solvant désiré ou un mélange de solvants.

Les phosphates complexes et les compositions de l'invention
35 se décomposent par chauffage pour former un phosphate d'aluminium sous des formes amorphes ou vitreuses ou sous

diverses formes cristallines. Lorsque le rapport du nombre d'atomes-grammes d'aluminium au nombre d'atomes-grammes de phosphore est sensiblement égal à 1:1, on obtient un phosphate d'aluminium de grande stabilité chimique et de grand pouvoir réfractaire.

La température à laquelle le phosphate d'aluminium se forme dépend du complexe particulier ou de la composition particulière que l'on considère, mais elle est normalement comprise entre 60 et 500°C. Par exemple, les compositions et les complexes contenant un nitrate se décomposent en général aisément en donnant du phosphate d'aluminium à des températures égales ou inférieures à 100°C. Il est habituellement pratique de chauffer le phosphate ou la composition complexe à une température de 50 à 150°C pour former le phosphate d'aluminium. Le phosphate d'aluminium produit peut, le cas échéant, être encore chauffé par exemple pour modifier sa forme cristalline.

Les phosphates complexes de l'invention sont donc particulièrement intéressants à utiliser pour produire par exemple des corps façonnés (par exemple des fibres), des revêtements et des liants contenant du phosphate d'aluminium. Les compositions conformes à l'invention peuvent avantageusement contenir d'autres composants, par exemple des matières qui facilitent le traitement ultérieur des solutions ou qui affectent avantageusement les produits formés à partir des solutions. Ainsi, les matières organiques, notamment des polymères ou des monomères, peuvent être dissous dans la composition pour accroître sa viscosité et pour modifier les propriétés des revêtements obtenus lorsqu'on utilise les compositions. Des exemples de polymères intéressants comprennent des polymères oléfiniques, des polymères diéniques, des polymères acétyléniques, des polymères de vinyle et de vinylidène, des polymères d'acides acrylique et méthacrylique, des polyéthers, des polysulfones et des polysulfures, des résines formaldéhyde, des polyesters, des polyamides, des polyurées et des polyuréthanes, des polymères naturels et des polymères naturels modifiés, ainsi que des polysiloxanes. On peut aussi utiliser des copolymères ou

- terpolymères des monomères formant les polymères mentionnés ci-dessus. Il est évident qu'un solvant convenable ou un mélange de solvants doit être choisi pour dissoudre à la fois le phosphate complexe et le polymère. On donne ci-après des exemples
- 5 d'associations convenables de polymère et solvant :
- polyvinylbutyral dans le méthanol ; polyvinylacétal dans le méthanol ; "Nylon" 6.6 dans le méthanol et l'acide chlorhydrique ; hydroxypropylcellulose dans le "méthylcellosolve" ; chlorure de polyvinyle dans le mélange méthanol/tétrahydrofuranne ;
- 10 acide polyacrylique dans le méthanol ; acylate polyméthyllique dans le tétrahydrofuranne ; méthacrylate polyméthyllique dans le mélange méthanol/chloroforme ; polyacrylonitrile dans le mélange diméthylformamide/méthanol ; poly(3-phénoxyène) dans le mélange diméthylformamide/méthanol ; oxyde de polyéthylène
- 15 dans le mélange méthanol/chloroforme ; poly(1-butènesulfone) dans le mélange méthanol/acétone ; téréphtalate de polyéthylène dans le mélange hydrate de chloral/méthanol ; acide polytéréphtalique dans le mélange phénol/tétrachloréthane ; poly(hexaméthylène-carbonate) dans le mélange chloroforme/
- 20 tétrahydrofuranne ; poly(hexaméthylène-adipamide) dans le trichloréthanol ; acide polyamique dérivé d'acide pyromellitique et d'éther di(para-aminophénylique) dans le diméthylformamide ; caoutchouc chloré dans le mélange acétate éthylique/éthanol ; éthylcellulose dans le mélange éthanol/tétrahydrofuranne ;
- 25 triacétate de cellulose dans le mélange méthanol/chloroforme ; nitrate de cellulose dans le méthanol ; poly(diméthylsiloxane) dans le mélange chloroforme/méthanol.

- D'autres composants, par exemple des pigments, des colorants, des agents tensio-actifs, des plastifiants, des agents
- 30 de stabilisation thermique, des agents de stabilisation à la lumière ultraviolette ou des charges, peuvent de même être dispersés dans les compositions de l'invention. Il est particulièrement préférable que la composition contiennent une ou plusieurs matières qui exercent une influence sur la nature
- 35 chimique ou physique de la phase solide de phosphate d'aluminium produite à partir de la composition. Ainsi, il est préférable

d'utiliser un ester ou un éther d'acide borique ou un ester ou éther d'acide silicique, par exemple le borate de méthyle, la triméthoxyboroxine ou le silicate d'éthyle pour supprimer la cristallisation du phosphate d'aluminium. Des esters d'acide titanique ; des sels d'antimoine tels que SbCl_3 ; des sels de ruthénium tels que RuCl_3 ; des siliciures et des tellurures peuvent être dissous dans la composition pour produire des modifications chimiques ou physiques désirables du phosphate d'aluminium obtenu par décomposition.

10 Les matières solides en particules peuvent être dispersées avantageusement dans les compositions de l'invention. Par exemple, des matières réfractaires telles que la silice, l'alumine, l'oxyde de titane ou le carbone peuvent être dispersées dans la composition pour produire, par décomposition, du phosphate d'aluminium renfermant les matières réfractaires mentionnées ci-dessus. Ainsi, l'inclusion de graphite peut favoriser la conductivité électrique du phosphate d'aluminium produit à partir de la composition.

20 Les compositions et les phosphates complexes de l'invention, du fait de leur décomposition avec formation de phosphate d'aluminium, ressemblent aux phosphates complexes halogénés d'aluminium décrits dans le brevet des Pays-Bas N° 70 08 594 précité. Ce brevet, ainsi que d'autres, décrit des applications de compositions qui se décomposent en formant du phosphate d'aluminium. Beaucoup de ces publications décrivent des procédés dans lesquels les compositions de la présente invention peuvent être utilisées comme sources de phosphate d'aluminium. En conséquence, les compositions de l'invention peuvent, le cas échéant, contenir un ou plusieurs des additifs mentionnés dans ces publications et notamment dans le brevet des Pays-Bas N° 70 08 594 précité.

On donne ci-après des exemples de procédés dans lesquels les compositions de l'invention peuvent être utilisées :

35 (1) Production de fibres renfermant du phosphate d'aluminium ; revêtement de substrats, par exemple verre, carbone, matières céramiques ou polymères organiques, avec une pel-

licule de phosphate d'aluminium ; et liaison de diverse matières (notamment des matières réfractaires) comme décrit dans le brevet des Pays-Bas N° 70 08 594 précité.

(2) Revêtement de surfaces avec du phosphate d'aluminium/^{comme} décrit dans le brevet des Pays-Bas N° 71 16 975, notamment :

- 5 (a) formation de revêtements sur une pellicule de matière plastique organique. Le revêtement peut, par exemple, améliorer la résistance à l'abrasion, réduire la perméabilité aux gaz de la pellicule
- 10 (ce qui est très important pour des matières d'emballage), modifier la photo-sensibilité de la pellicule et modifier ses propriétés de glissement et ses propriétés antistatiques.
- (b) production de revêtements résistant à l'usure par frottement sur des articles thermoplastiques conformés, par exemple une matière en feuille.
- 15 (c) production de stratifiés de verre (y compris des stratifiés dans lesquels le "verre" consiste en une matière plastique transparente ou translucide, sensiblement rigide) pour former par
- 20 exemple un verre de sécurité.
- (d) couche d'accrochage améliorant l'aptitude à l'impression de la surface de pellicules et de feuilles de matières plastiques organiques.
- 25 (e) surcouche améliorant la durée de service d'un revêtement classique.
- (f) apprêtage de surfaces (notamment de surfaces métalliques telles que l'aluminium) avant l'application d'un revêtement classique.
- 30 (g) formation de revêtements sur des bouteilles et des matières d'emballage pour améliorer leurs propriétés d'étanchéité aux gaz.
- (h) imprégnation de substrats cellulosiques, par exemple papier, bois et liège.
- 35 (i) revêtement d'une feuille de matière plastique pour lui conférer des propriétés anti-buée ; des feuilles

revêtues peuvent être intéressantes à utiliser par exemple pour le vitrage de serres.

- (j) formation de "revêtements d'accrochage" au phosphate d'aluminium sur une pellicule de matière plastique organique.

5

Le brevet des Pays-Bas N° 71 16 975 précité décrit plusieurs techniques permettant d'améliorer la qualité du revêtement produit, par exemple de régler l'humidité relative de l'atmosphère, l'inclusion d'ingrédients abaissant la tension superficielle (par exemple un polymère ou un agent tensio-actif) dans la composition d'un revêtement, l'inclusion dans ladite composition d'un agent de gonflement pour une matière polymère à revêtir, et le traitement par décharge en couronne d'un substrat de matière plastique devant être revêtu. Ces techniques sont applicables au revêtement de surfaces avec les compositions de l'invention et, pour de plus amples détails, on pourra consulter le brevet sus-mentionné.

10

15

20

25

30

35

- (3) Formation de dispersions d'un polymère fluorocarboné dans les compositions de l'invention et utilisation de ces dispersions pour le revêtement de surfaces, par exemple de la manière décrite dans le brevet des Pays-Bas N° 71 17 016. Le revêtement améliore les propriétés de "non-adhérence" de la surface et il est intéressant à appliquer par exemple à des articles à usage ménager.
- (4) Liaison du graphite, par exemple comme décrit dans le brevet des Pays-Bas N° 71 16 931.
- (5) Liaison de feutrage de fibres minérales, par exemple comme décrit dans le brevet des Pays-Bas N° 71 16 974.
- (6) Liaison de matières réfractaires pour produire des mortiers, des ciments, des moules de coulée et d'autres produits réfractaires, comme décrit par exemple dans le brevet des Pays-Bas N° 71 03 318.
- (7) Revêtement de verre armé, par exemple comme décrit dans le brevet des Pays-Bas N° 71 11 112.
- (8) Préparation de gels de phosphate d'aluminium de grande surface spécifique par élimination de l'anion acide d'une

manière réglée, par exemple par chauffage ou par addition d'une base. Les phosphates complexes halogénés du brevet des Pays-Bas N° 70 08 594 précité peuvent de même être utilisés pour la préparation de gels de phosphate d'aluminium.

5 Les gels résultants sont intéressants à utiliser comme catalyseurs ou supports de catalyseurs, par exemple dans des réactions de craquage.

(9) Agglomération de lubrifiants solides à haute température, par exemple graphite, monofluorure de carbone, et formation

10 de revêtements à surface glissante renfermant ces lubrifiants.

(10) Revêtement de surfaces de moules (notamment de moules pour la coulée de métaux ou de verre) de la manière décrite dans le brevet des Pays-Bas N° 71 09 014.

15 L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels les parties et les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indications contraires.

Exemple 1

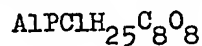
On prépare de la façon suivante un phosphate complexe

20 d'aluminium renfermant du chlore, du type décrit dans le brevet des Pays-Bas N° 70 08 594 précité.

On ajoute 40 g de chlorure d'aluminium anhydre à 300 ml d'alcool éthylique de qualité pour analyse. On refroidit la solution résultante à 0°C et on y ajoute 18,6 ml d'acide

25 orthophosphorique à 88 %, en agitant le mélange réactionnel. On conduit la réaction dans une atmosphère d'azote anhydre. Les cristaux blancs formés sont séparés du mélange, lavés à l'éthanol et séchés sous vide à une température de 0°C. On obtient 70 g de produit.

30 Le produit répond à la formule brute :



son analyse chimique sur base sèche (pourcentages en poids) est la suivante :

	Al	P	Cl	C	H
35	7,87	9,04	10,34	28,03	7,35

et il contient 53,76 % d'alcool éthylique lié chimiquement.

On laisse reposer ce phosphate complexe pendant plusieurs jours, et il absorbe ainsi un peu d'eau. On le dissout ensuite dans du méthanol pour obtenir une solution contenant 20 % de complexe (solution A). On ajoute une quantité stoechiométrique de nitrate d'argent à une portion de la solution et on agite le mélange par secousses. On sépare par filtration le précipité de chlorure d'argent qui se forme. On applique une solution à 5 % du filtrat sur une lame de verre et on fait ensuite mûrir le revêtement à 120°C pendant 30 minutes. On obtient une pellicule claire et dure de phosphate d'aluminium ayant une épaisseur de 0,08 mm. Le reste du filtrat est concentré jusqu'à consistance sirupeuse par chauffage à 40°C sous pression réduite, puis mélangé avec du chlorure de méthylène. On obtient un précipité blanc qu'on isole par filtration dans une enceinte dont l'atmosphère est desséchée.

L'analyse élémentaire du composé est la suivante :

Al 11,0 % ; P 12,8 % ; N 3,7 %,

ce qui donne un rapport atomique de :

	Al	P	N
20	1	1,01	0,64

Le complexe s'est légèrement décomposé pendant sa séparation ; ceci est confirmé par son insolubilité dans le méthanol.

Une analyse thermique différentielle fait apparaître un pic endothermique accentué à 140°C et de petits pics endothermiques à 250°C. L'analyse thermogravimétrique associée révèle la perte d'un composé de poids moléculaire égal à 44 par atome d'aluminium, entre 115 et 230°C, correspondant à la perte d'une molécule de NO₂. Entre 230 et 700°C, on constate la perte d'un composé de poids moléculaire égal à 9 par atome d'aluminium, correspondant à une molécule d'eau pour deux atomes d'aluminium.

L'analyse infrarouge donne un spectre caractéristique d'un complexe contenant un phosphate, un nitrate, de l'eau et un alcool. Ainsi, elle révèle la présence d'une bande intense à 1100 cm⁻¹, qui apparaît dans les complexes de phosphate d'alu-

minium. Un fort doublet à 1370 et 1385 cm^{-1} indique la présence du nitrate. Une forte bande est observée entre 3000 et 3400 cm^{-1} et doit être attribuée aux noeuds d'élongation de OH. Ceci provient en partie de la présence d'alcool dans le complexe et en partie de la présence de petites quantités d'eau. Une bande à 1600 cm^{-1} confirme cette hypothèse.

EXEMPLE 2

On ajoute de l'acétate d'argent en excès à une portion de la solution A préparée dans l'exemple 1. Un précipité se forme lentement et on filtre la solution. On lave une portion du précipité et on ajoute de l'arsénite de sodium ; on observe une coloration jaune qui confirme le fait que le précipité contient du chlorure d'argent. On ajoute du nitrate d'argent à une portion du filtrat et il se forme un précipité blanc qui révèle la présence de chlorure résiduel (bien que le précipité ait pu consister en acétate d'argent). Ainsi, il y a eu un échange au moins partiel et peut-être même total entre le chlorure contenu dans la solution A et l'acétate ajouté.

On plonge une lame de verre dans le filtrat, on la retire et on la chauffe à 120°C pendant 30 minutes. On obtient un revêtement clair et dur de phosphate d'aluminium.

EXEMPLES 3-6

On répète le mode opératoire de l'exemple 2, en utilisant successivement du benzoate d'argent, du cyanure d'argent et du perchlorate d'argent à la place de l'acétate d'argent. On observe des résultats analogues dans chaque cas, bien que la qualité des revêtements produits varie légèrement. Lorsqu'on utilise le perchlorate d'argent, on n'observe pas de précipité lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent au filtrat. Ceci indique qu'un remplacement complet du chlorure du complexe par le perchlorate a été effectué.

EXEMPLE 7

On dissout 40 g de nitrate d'aluminium monohydraté dans 300 ml d'alcool absolu et on sèche la solution sur du sulfate anhydre de sodium puis sur un tamis moléculaire. On ajoute 7 ml d'acide orthophosphorique à 88 % et on obtient une solu-

tion claire. On plonge ensuite une lame microscopique dans cette solution et on fait mûrir le revêtement à 120°C pendant 30 minutes pour obtenir une pellicule dure et vitreuse.

EXEMPLE 8

- 5 On ajoute 1,94 g de nitrate d'argent à 20 ml de la solution méthanolique à 20 % du phosphate complexe d'aluminium renfermant du chlore de l'exemple 1. On agite le mélange par secousses et il se forme un précipité de chlorure de plomb ; on filtre le mélange réactionnel pour séparer le précipité de
10 chlorure de plomb et on obtient un filtrat clair.

On plonge une lame microscopique dans le filtrat ; on fait mûrir le revêtement résultant à 120°C pendant 30 minutes pour obtenir une pellicule cohérente dure et vitreuse.

EXEMPLE 9

- 15 On ajoute 20 g de poudre de nitrure de bore en particules de moyenne grosseur à 100 g de solution méthanolique à 10 % du phosphate complexe de l'exemple 1.

- La suspension résultante est appliquée par pulvérisation sur une lame de scie en acier et le revêtement est séché
20 et mûri pendant 2 heures à 200°C. On obtient une pellicule dure qui permet de découper du bois avec la scie bien plus facilement qu'à l'aide d'une lame ne portant pas de revêtement.

- Si l'on remplace le nitrure de bore successivement par la même quantité de disulfure de molybdène et de mono-
25 fluorure de carbone, on obtient dans chaque cas des résultats bénéfiques similaires.

REVENDICATIONS

1. Composition caractérisée par le fait qu'elle contient des ions aluminium, des ions phosphate et des groupes anioniques dissous dans un solvant au moins partiellement organique (les groupes anioniques étant les anions d'un acide carboxylique ou d'un acide minéral fort autre qu'un gaz halogénhydrique ou un oxacide phosphoré).
5
2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que les groupes anioniques sont les anions d'un oxacide minéral, de préférence un monoacide minéral, par exemple des anions nitrate.
10
3. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le rapport des anions en solution (autres que des ions phosphate) aux ions aluminium en solution, n'est pas supérieur à 1,5:1 et se situe de préférence dans la gamme de 0,7:1 à 1,2:1.
15
4. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport des ions aluminium dissous aux ions phosphate dissous est sensiblement égal à 1:1.
20
5. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant contient au moins 50 % en poids de composants organiques et est de préférence à peu près entièrement organique.
25
6. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant consiste en un solvant polaire, de préférence en un alcool contenant jusqu'à 7 atomes de carbone par molécule.
30
7. Phosphate complexe d'aluminium, caractérisé par le fait qu'il contient au moins une molécule, liée chimiquement, d'un composé hydroxylique organique ROH (R désignant un groupe organique) et un groupe anionique.
35
8. Phosphate complexe suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que le groupe anionique est l'anion d'un oxacide minéral, de préférence un mono-oxacide minéral, par exemple un anion nitrate.

9. Phosphate complexe suivant l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que le rapport des anions (autres que les ions phosphate) aux ions aluminium est compris dans une gamme de 0,5:1 à 1,5:1, de préférence dans la gamme de 0,7:1 à 1,2:1.

10. Phosphate complexe suivant l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé par le fait que le rapport des ions phosphate aux ions aluminium est sensiblement égal à 1:1.

11. Phosphate complexe suivant l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé par le fait que le composé hydroxylique organique est un alcool en C_1 à C_4 .

12. Phosphate complexe suivant l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé par le fait qu'il contient 1 à 4 molécules du composé hydroxylique organique par atome d'aluminium.

13. Procédé de préparation d'une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou d'un phosphate complexe suivant l'une quelconque des revendications 7 à 12, procédé caractérisé par le fait qu'il consiste à faire agir dans un milieu au moins partiellement organique ou un composé hydroxylique organique ROH ou un alcoolate, une source d'ions aluminium, une source d'ions phosphate et une source des groupes anioniques définis ci-dessus.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel consiste en un alcool qui joue le rôle du composé hydroxylique organique.

15. Procédé suivant l'une des revendications 13 et 14, caractérisé par le fait qu'on fait réagir un sel d'aluminium du groupe anionique avec le composé hydroxylique organique et l'acide phosphorique.

16. Procédé suivant l'une des revendications 13 et 14, caractérisé par le fait qu'on fait réagir un phosphate d'aluminium avec le composé hydroxylique ROH et l'acide du groupe anionique et/ou un sel d'aluminium du groupe anionique.

17. Procédé suivant l'une des revendications 13 et 14,

caractérisé par le fait qu'on fait réagir un alcoolate d'aluminium avec l'acide du groupe anionique et/ou un sel d'aluminium du groupe anionique.

- 5 18. Procédé de préparation d'une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou d'un phosphate complexe suivant l'une quelconque des revendications 7 à 12, procédé caractérisé par le fait qu'il consiste à faire agir un phosphate complexe halogéné d'aluminium contenant au moins une molécule d'un composé hydroxylique R-OH lié chimiquement
10 (R représentant un groupe organique) avec une source du groupe anionique dans un milieu au moins partiellement organique.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé par le fait qu'on utilise comme source de groupe anionique un sel métallique, de préférence un sel d'argent, du groupe anionique.
15 que.

20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est entièrement organique et la réaction est conduite dans des conditions sensiblement anhydres.

- 20 21. Procédé de revêtement d'une surface avec un phosphate d'aluminium, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire entrer la surface en contact avec une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 et à chauffer le revêtement appliqué à la surface pour former un phosphate
25 d'aluminium.